

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 744 214 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
27.11.1996 Patentblatt 1996/48

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B01J 23/22**, B01J 27/198,  
C07C 51/31, C07C 63/16

(21) Anmeldenummer: **96108216.1**

(22) Anmeldetag: **23.05.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE ES FR GB IT NL SE**

(30) Priorität: **24.05.1995 DE 19519172**

(71) Anmelder: **Consortium für elektrochemische  
Industrie GmbH  
D-81379 München (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Eberle, Hans-Jürgen, Dr.  
81477 München (DE)**

• **Wagner, Werner, Dr.  
81541 München (DE)**  
• **Grundel, Franz  
85560 Ebersberg (DE)**  
• **Liebisch, Erich  
80798 München (DE)**

(74) Vertreter: **Schuderer, Michael et al  
Wacker-Chemie GmbH  
Zentralabteilung Patente  
Marken und Lizenzen  
Hanns-Seidel-Platz 4  
81737 München (DE)**

### (54) **Trägerkatalysator für Gasphasenoxidationsreaktionen**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Trägerkatalysator für Gasphasenreaktionen mit einem inerten Trägerkörper und einer Oberflächenbeschichtung enthaltend

- a) mindestens 5 Gew.% Siliciumcarbid,
- b) 5 bis 90 Gew.%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Titandioxid- oder Zirkonoxid-Komponenten oder deren Gemische,
- c) 1 bis 50 Gew.%, gerechnet als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, einer oder mehrerer Vanadiumkomponenten,
- d) 0 bis 10 Gew.%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Verbindungen von Elementen der 1. und 5. Hauptgruppe des Periodensystems

sowie Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.

**EP 0 744 214 A1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Trägerkatalysatoren für Gasphasenoxidationsreaktionen, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung bei Gasphasenoxidationsreaktionen.

Bei der Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen wird üblicherweise ein Gemisch aus Kohlenwasserstoff mit Luft bzw. mit sauerstoffhaltigen Gasen über einen Katalysator geleitet, der sich beispielsweise in einem Röhrenreaktor befindet, welcher aus einer Vielzahl von mit Katalysator gefüllten Röhren besteht. Zur Beheizung auf die erforderliche Reaktionstemperatur wie auch zur Kühlung dieser stark exotherm verlaufenden Reaktionen sind die Röhren von einer Salzschnmelze umgeben. Bei diesen (exotherm verlaufenden) Oxidationsverfahren werden allerdings mit zunehmender Beladung der Luft mit den zu oxidierenden Kohlenwasserstoffen vermehrt Nebenprodukte durch Totaloxidation gebildet. Grund hierfür sind im Katalysatorbett auftretende Temperaturspitzen, die sogenannten Hot Spots, die um so höher sind, je größer die Beladung der Luft mit den zu oxidierenden Kohlenwasserstoffen ist. Diese Hot Spots können so groß werden, daß es dadurch zu dem sogenannten runaway-Verhalten des Reaktors kommt, was zu einer Schädigung bzw. Desaktivierung des Katalysators führt.

Es gab daher bereits in der Vergangenheit eine Vielzahl von Anstrengungen, die Selektivität der Gasphasenoxidation durch die Verwendung spezieller Katalysatoren zu steigern.

Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäureanhydriden, deren katalytisch aktive Oberflächenbeschichtung im wesentlichen aus Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), bevorzugt in der Anatas-Modifikation, und Divanadiumpentoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) besteht, sind seit längerem bekannt und haben gerade bei so exothermen Reaktionen wie der Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid (PSA) gegenüber entsprechend zusammengesetzten trägerfreien (homogenen) Kontakten eine Reihe von Vorteilen, wie höhere Selektivität und besseres Betriebsverhalten.

So ist in der US-A 2,157,965 die Oxidation von Naphthalin zu PSA mit Katalysatoren beschrieben, die durch Aufsprühen einer Mischfällung aus einer wäßrigen Lösung bzw. Suspension, die Ammoniummetavanadat und Titanylsulfat enthielt, auf Träger wie Bimsstein und anschließender Calcinierung hergestellt wurden. Die Nachteile dieser Katalysatoren sind der anfangs hohe Anteil an Totaloxidation und deren geringe Lebensdauer.

Durch Verwendung inerter, nicht poröser Träger wie z.B. Magnesiumsilikat oder Porzellan und direktes Aufsprühen von  $\text{TiO}_2$ -haltigen Suspensionen, die als Vanadinkomponente Vanadyloxalat enthielten (DE-PS 14 42 590 = US-A 3,509,179), und durch Verwendung zweier verschiedener  $\text{TiO}_2$ -Komponenten, von denen eine Anatas-Komponente eine BET-Oberfläche von 7-11  $\text{m}^2/\text{g}$  und eine Titandioxidhydrat-Komponente eine BET-Oberfläche von über 100  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist (DE-C3 21 06 796 = US-A 3,799,886), konnten die Selektivität der Oxidationsreaktion und die Lebensdauer der Katalysatoren verbessert werden.

Auch durch die Verwendung von Zweischichtfüllungen im Röhrenreaktor konnte die max. Beladung nur leicht gesteigert werden. Dazu wurde die katalytische Aktivität der Oberschicht durch Zusatz von Alkalimetallen gedämpft, die Unterschicht dagegen durch Phosphor-Dotierung aktiviert. In der DE-AS 25 46 268 (= US-A 4,077,984) sind bei dieser Verfahrensweise Beladungssteigerungen bei der Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid von 42 auf lediglich 60  $\text{g}/\text{Nm}^3$  Luft beschrieben. Ähnliches wurde bei der Naphthalin-Oxidation beobachtet.

In der DE-PS 29 48 163 (US-A 4,284,571) ist ein Katalysator beschrieben, dessen katalytische aktive Masse, bestehend aus  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ -Anatas und verschiedenen Promotoren wie Oxiden von Phosphor, Niob, Cäsium und/oder Thallium, auf einem porösen Träger aufgebracht ist, der mindestens zu 80% aus Siliciumcarbid besteht. Der Vorteil dieses Trägerkatalysators besteht im Absenken der Hot-Spot-Temperatur durch Verwendung einer aus Ilmenit gewonnenen  $\text{TiO}_2$ -Komponente (BET-Oberfläche: 10-60  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Aus der DE-PS 30 45 624 (= US-A 4,356,112) sind Katalysatoren mit verbesserter Wärmestabilität bekannt, welche die Hot-Spot-Temperatur bei der Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin absenken. Die Katalysatoren sind Trägerkatalysatoren, welche eine Aktivschicht auf Basis  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  mit  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  auf einem porösen Träger auf Siliciumcarbid-Basis aufweisen, wobei durch den  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Gehalt die Wärmestabilität erhöht wird. Ein ähnlicher Katalysator zur Herstellung von Pyromellithsäuredianhydrid (PMDA) ist in der EP-B 163 231 beschrieben. Die zuletzt genannten Katalysatoren werden vor deren Einsatz calciniert und besitzen dementsprechend eine relativ geringe Abriebfestigkeit, was zum Verlust an katalytisch aktiver Oberflächenbeschichtung beim Einfüllen in industrielle Reaktoren führen kann. Zur Verbesserung der Haftung der Aktivschicht auf dem porösen SiC-Träger wird empfohlen, der Aktivschicht metallische oder keramische Whiskers mit definierten geometrischen Abmessungen zuzumischen. Alle diese Kontakte auf Basis poröser SiC-Träger haben den Nachteil des hohen Preises und der schwierigen Wiederverwertung des Trägers.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand daher darin, für industrielle Reaktoren geeignete, verbesserte Trägerkatalysatoren für die Luftoxidation, speziell von aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere für die Oxidation von Naphthalin oder einem Gemisch aus Naphthalin und o-Xylol zu PSA oder für die Oxidation von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol) zu PMDA zu finden, die das gewünschte Reaktionsprodukt in hohen Ausbeuten liefern. Ein besonderer Schwerpunkt der Aufgabe lag darin, Katalysatoren zu entwickeln, die hohe Kohlenwasserstoffbeladungen der Reaktionsluft, wenn möglich auch schon in der Anfangsphase, ohne Schädigungen des Katalysators umsetzen

können, so daß auch bei hohen Beladungen eine Hot-Spot-Temperatur (heißeste Temperatur im Katalysatorbett) von 500°C nicht überschritten wird.

Überraschenderweise konnte diese Aufgabe mit einem Trägerkatalysator gelöst werden aus nicht porösem, inertem Trägerkörper und einer Oberflächenbeschichtung, bei der ein Teil der  $\text{TiO}_2$ -Aktivkomponente durch SiC-Pulver substituiert wurde.

Gegenstand der Erfindung ist ein Trägerkatalysator für Gasphasenreaktionen mit einem inerten Trägerkörper und einer Oberflächenbeschichtung enthaltend

a) mindestens 5 Gew.% Siliciumcarbid,

b) 5 bis 90 Gew.%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Titandioxid- oder Zirkonoxid-Komponenten oder deren Gemische,

c) 1 bis 50 Gew.%, gerechnet als  $\text{V}_2\text{O}_5$ , einer oder mehrerer Vanadiumoxidkomponenten,

d) 0 bis 10 Gew.%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Verbindungen von Elementen der 1. und 5. Hauptgruppe des Periodensystems,

wobei die Angaben in Gewichtsprozent jeweils auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten bezogen sind und sich auf 100 Gew.% aufaddieren.

Im Prinzip können die Trägerkörper beliebige Gestalt und Oberflächenstruktur besitzen. Bevorzugt werden jedoch regelmäßig geformte, mechanisch stabile Körper wie Kugeln, Ringe, Halbringe, Sättel, oder wabenförmige oder mit Kanälen versehene Träger. Die Größe der Trägerkörper wird vorwiegend von der Dimension, vor allem vom inneren Durchmesser der Reaktionsrohre bestimmt, wenn der Katalysator in Röhren- bzw. Rohrbündelreaktoren zur Anwendung kommt. Der Trägerdurchmesser sollte dann zwischen 1/2 und 1/10 des Innendurchmessers betragen. Als Materialien eignen sich beispielsweise Steatit, Duranit, Steingut, Porzellan, Siliciumdioxid, Silicate, Aluminiumoxid, Aluminate oder Mischungen aus diesen Stoffen. Vorzugsweise werden Kugeln oder Ringe aus Trägermaterialien wie Duranit oder Steatit eingesetzt.

Der Anteil der Oberflächenbeschichtung mit aktiver Masse beträgt 1-30 Gew.%, vorzugsweise 2-15 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse des Trägerkatalysators. Die Schichtdicke der Oberflächenbeschichtung beträgt vorzugsweise 10 bis 120 µm. Als Komponente a) der Oberflächenbeschichtung eignet sich handelsübliches Siliciumcarbid-Pulver mit einer Korngröße von vorzugsweise bis 100 µm, wobei möglichst feines SiC-Pulver bevorzugt wird. Sehr gute Ergebnisse erhält man beispielsweise mit SiC mit einer Korngröße von 10 bis 50 nm. Bevorzugt wird ein Anteil von 10 bis 75 Gew.%, insbesondere 30 bis 75 Gew.% Siliciumcarbid, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten.

Als Komponente b) wird vorzugsweise pulverförmiges  $\text{TiO}_2$  in der Anatas-Modifikation mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$  eingesetzt. Bevorzugt wird auch ein Titandioxidhydrat (hydroxylgruppenreicher, mikrokristalliner Anatas) mit einer BET-Oberfläche von mehr als 100  $\text{m}^2/\text{g}$  oder ein Gemisch von Anatas mit einer BET-Oberfläche von 5-11  $\text{m}^2/\text{g}$  und Titandioxidhydrat mit einem Mischungsverhältnis von vorzugsweise 1:3 bis 3:1 eingesetzt. Bevorzugt wird ein Anteil von 10 bis 75 Gew.%, insbesondere 20 bis 65 Gew.% Komponente b) eingesetzt, gerechnet als Oxid und bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten.

Als Komponente c) können Vanadiumoxide oder Vanadiumverbindungen, die sich beim Erhitzen an der Luft in Vanadiumoxid umwandeln, einzeln oder in Form deren Gemische eingesetzt werden. Vorzugsweise werden  $\text{V}_2\text{O}_5$  oder  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  eingesetzt. Bevorzugt wird ein Anteil von 5 bis 30 Gew.% Vanadiumoxid-Komponente eingesetzt, gerechnet als  $\text{V}_2\text{O}_5$  und bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten.

Geeignete Komponenten d) sind beispielsweise Alkalimetallverbindungen wie  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten. Geeignet sind auch Verbindungen von Phosphor, Antimon, Wismuth, vorzugsweise deren Oxide, in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten. Besonders bevorzugte Beispiele für die zuletztgenannte Gruppe sind  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren werden die Trägerkörper vorzugsweise mit einer wäßrigen Aufschlämmung einer Mischung der Aktivkomponenten oder aber der einzelnen Komponenten, beispielsweise in einem Drehrohr-Ofen bei 200-300°C, beschichtet und getrocknet. Trägerkatalysatoren mit sehr gut haftenden Überzügen, was insbesondere für den Transport und das Einfüllen des Katalysators in den Reaktor von Bedeutung ist, erhält man beispielsweise, indem eine wäßrige Suspension, welche die Mischung oder die einzelnen Komponenten sowie gegebenenfalls einen organischen Binder enthält, auf die Trägerkörper gleichmäßig aufgebracht wird. Als organische Binder bevorzugt sind Copolymere, vorteilhaft in Form einer wäßrigen Dispersion, von Vinylacetat/Vinyllaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat sowie Vinylacetat/Ethylen. Bindermengen von 10-20 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension, sind völlig ausreichend. Diese Copolymere brennen nach dem Einfüllen des Katalysators in den Reaktor innerhalb kurzer Zeit im Luftstrom quantitativ heraus.

Die Trägerkatalysatoren eignen sich beispielsweise zur Verwendung als Oxidationskatalysatoren bei der Oxidation von Aromaten oder Alkylaromaten sowie deren Gemische zur Herstellung der entsprechenden Säureanhydride, vorzugsweise zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) durch katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol oder



Naphthalin oder Gemischen aus o-Xylol und Naphthalin. Eine weitere bevorzugte Verwendung ist die als Oxidationskatalysator bei der Herstellung von Pyromellithsäuredianhydrid (PMDA) durch katalytische Gasphasenoxidation von 1,2,4,5-tetraalkylierten Benzolen (beispielsweise Durol = 1,2,4,5-Tetramethylbenzol).

Bei der Herstellung von PSA und PMDA werden die jeweiligen Edukte zusammen mit einem sauerstoffhaltigen Gas, in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysators, vorzugsweise in Festbettreaktoren umgesetzt. Übliche Festbettreaktoren sind beispielsweise Reaktionsrohre, die zu Rohrbündelreaktoren zusammengefaßt und von einem Wärmetauschermedium umgeben sind. Die Reaktionsrohre sind vertikal angeordnet und werden vom Reaktionsgemisch von oben her durchströmt. Sie bestehen aus einem gegenüber Wärmetauschermedium, Katalysator, Edukten und Produkten inertem Material, im allgemeinen Stahl, und besitzen eine Länge von 2000 bis 6000 mm, einen Innendurchmesser von 10 bis 30 mm und eine Wandstärke von 1 bis 4 mm. Als Wärmetauschermedien haben sich in der Praxis eutektische Salzgemische bewährt, beispielsweise eine chloridfreie Schmelze aus Kaliumnitrat und Natriumnitrit.

Der Katalysator wird von oben in die Reaktionsrohre eingefüllt und durch in der Nähe der unteren Rohrenden angebrachte Halterungen fixiert. Die Füllhöhe kann zwischen 900 und 3300 mm betragen. Die Reaktionsrohre können gegebenenfalls schichtweise mit Trägerkörpern unterschiedlicher Gestalt und Dimension sowie unterschiedlicher Konzentration und Zusammensetzung der Aktivkomponenten befüllt werden.

Das Reaktionsgas, bestehend aus Edukt-Kohlenwasserstoffen und einem sauerstoffhaltigen Gas, vorzugsweise Luft, wird mit einer Raumgeschwindigkeit von 800 bis 8000 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise 1000 bis 6000 h<sup>-1</sup>, über den Katalysator geleitet. Dabei beträgt das Mischungsverhältnis 10 bis 150 g Kohlenwasserstoff pro Normkubikmeter sauerstoffhaltigem Gas.

Nach der Umsetzung wird das gebildete Produkt in an sich bekannter Weise durch Desublimation oder durch entsprechende Gaswäsche mit einem geeigneten Lösungsmittel aus dem Reaktionsgas gewonnen.

Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren unterscheiden sich von den bisher bekannten Oxidationskatalysatoren auf TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Basis dadurch, daß ein Teil der TiO<sub>2</sub>-Komponente durch SiC ausgetauscht wird.

Es zeigte sich, daß sich die Zumischung von SiC-Pulver zur katalytisch aktiven Oberflächenbeschichtung von Katalysatoren besonders vorteilhaft auf das Betriebsverhalten und die Selektivität von Katalysatoren auswirkt. Insbesondere trifft dies für die Oxidation von Naphthalin oder von einem Gemisch aus Naphthalin und o-Xylol zu PSA und für die Oxidation von Durol zu PMDA zu. Mit SiC-haltigen Katalysatoren werden sowohl bei der Naphthalin- und/oder o-Xylol-Oxidation als auch bei der Durol-Oxidation höhere carbonsäureanhydrid-Ausbeuten bei höheren Kohlenwasserstoffbeladungen erzielt.

Völlig unerwartet wurden durch Austausch eines Teils der TiO<sub>2</sub>-Aktivkomponenten mit dem bisher nur als inerten Füllstoff bekannten SiC Katalysatoren erhalten, die den bisher verwendeten SiC-freien bezüglich Selektivität und maximaler Beladung überlegen sind. Mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren sind höhere Beladungen möglich. Die Ausbeuten werden deutlich verbessert. Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren reagieren unempfindlich gegen kurzzeitige Belastung bei Temperaturen über 600°C.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

### Katalysatorpräparation

Die Aktivkomponenten wurden in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen in 400 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Vor dem Auftragen der Mischung auf die in Tabelle 1 angegebenen Steatit-Trägerkörper wurde der Suspension der organische Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinylaurat, in Form einer 50%igen wäßrigen Dispersion zugegeben.

Anschließend wurde die Suspension unter Verdampfen des Wassers auf den Träger aufgebracht.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Katalysatoren:					
Katalysator	A	B	C	D	E
Träger	7x4x4 mm Ringe 1225 g	7x4x4 mm Ringe 1225 g	7x4x4 mm Ringe 1225 g	8 mm Kugeln 1000 g	8 mm Kugeln 1000 g
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.33 g	15.12 g	15.12 g	19.6 g	19.6 g
TiO <sub>2</sub> -Hydrat BET-Oberfläche: > 150 m <sup>2</sup> /g	22.29 g	23.67 g	23.67 g	40.27 g	40.27 g
SiC Korn-Ø	-	94.69 g 4 µm Ø	94.69 g 30 nm Ø	-	16.00 g 4 µm Ø
Anatas BET-Oberfläche: < 10 m <sup>2</sup> /g	96.00 g	-	-	16.00 g	-
Steatit-Mehl Korn-Ø	-	-	-	-	-
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	322,7 mg	393.6 mg	393.6 mg	-	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-	-	-	6.35 g	6.35 g
Dispersion	42 g	42 g	42 g	30 g	30 g

Zur Testung der Eignung der Trägerkatalysatoren als Oxidationskatalysatoren wurden diese bei der Naphthalin-Oxidation zu Phthalsäureanhydrid (Beispiele 1 und 2) und bei der Durol-Oxidation zu PMDA (Beispiel 3) getestet. Als Vergleich wurden herkömmliche Katalysatoren auf Basis TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Vergleichsbeispiel 1, 2) eingesetzt.

Die Oxidationsversuche wurden in einem technischen Maßstäben nachempfundenen Reaktionsrohr durchgeführt. Die Länge des Reaktionsrohres betrug 3,3 m (Füllhöhe 2,8 m), dessen Durchmesser 25 mm. Der Reaktor wurde mit einem umgewälzten Salzbad (eutektische, chloridfreie Schmelze aus Kaliumnitrat und Natriumnitrit) temperiert. Die eingespeiste Luftmenge lag bei 4 Nm<sup>3</sup>/h. Die Reinheit der Edukte lag immer über 99%.

Tabelle 2

Ergebnisse der Oxidationsversuche: Vergleich Anatas - SiC					
Beispiel	Vgl.bsp. 1	Bsp. 1	Bsp.2	Vgl.bsp.2	Bsp.3
Katalysator	A (Anatas)	B (SiC)	C (SiC)	D (Anatas)	E (SiC)
Edukt	N <sup>4)</sup>	N	N	D <sup>5)</sup>	D
MV (max) <sup>1)</sup> [g/Nm <sup>3</sup> ]	52	80	90	26	40
SBT [°C] <sup>2)</sup>	360	365	364	376	385
HST [°C] <sup>3)</sup>	470	450	446	482	461
Reinausbeute	98	101	100	80	80
[Gew.-%]	PSA	PSA	PSA	PMDA	PMDA

<sup>1)</sup> MV (max) ist die maximal einstellbare Kohlenwasserstoffbeladung der Luft in g Kohlenwasserstoff pro Nm<sup>3</sup> Luft.  
<sup>2)</sup> Salzbad-Temperatur  
<sup>3)</sup> Hot-Spot-Temperatur  
<sup>4)</sup> Naphthalin  
<sup>5)</sup> Durol

Die Beispiele 1 und 2 zeigen die Vorteile von SiC bei der Naphthalin-Oxidation zu Phthalsäureanhydrid. Gegenüber dem Anatas-haltigen Katalysator A (Vgl.bsp. 1) wurde mit Katalysator B (Bsp. 1) die PSA-Ausbeute um 3 Gew.% verbessert.

Gleichzeitig waren mit Katalysator B (Beispiel 1) wesentlich höhere Naphthalin-Beladungen bei niedrigeren Hot-Spot-Temperaturen möglich.

Mit sehr feinkörnigem SiC (30 nm Korndurchmesser, Beispiel 2) waren sogar Beladungen bis MV 90 bei noch niedrigerer HST möglich. Beispiel 2 beweist die große Flexibilität bei der Wahl der SiC-Korngröße und die Verbesserung des Effektes bei abnehmender Korngröße.

Auch bei der Durol-Oxidation (Vgl.bsp.2, Bsp. 3) waren deutlich höhere Beladungen bei niedrigeren Hot-Spot-Temperaturen möglich.

Tabelle 3

Zusammensetzung der Katalysatoren: Vergleich Anatas - SiC bei Zweischicht-Füllungen			
Katalysator	F	G	H
Träger	7x7x4 mm Ringe 1000 g	7x7x4 mm Ringe 1000 g	7x7x4 mm Ringe 1000 g
Füllung Füllhöhe	Oberfüllung 150 cm	Oberfüllung 150 cm	Unterfüllung 130 cm
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,95 g	10,23 g	10,05 g
Ti-Hydrat	17,60 g	16,02 g	19,63 g
SiC (Korn-Ø)	-	38,45 g (4 µm Ø)	-
Anatas BET<10m <sup>2</sup> /g	59,19 g	25,63 g	56,08 g
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	220 mg	222 mg	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-	-	1,372 g
Dispersion	35 g	35 g	35 g

Auch bei den in der Technik mittlerweile üblichen Zweischicht-Füllungen aus gedämpfter Oberschicht und aktivierter Unterschicht beweist SiC seine Vorteile. Dabei kann es ausreichen, nur die Oberfüllung, in der sich die Hot-Spot-Zone befindet, mit SiC zu versehen (Katalysator G). Dieser Katalysator G (Oberschicht) bei dem 60% der oberflächenarmen Anatas-Komponente gegen SiC ausgetauscht wurden, konnte nach ca. 4 Wochen Betriebsdauer mit 102 g/Nm<sup>3</sup> beladen werden, ohne daß Hot-Spot-Temperaturen über 470°C auftraten (Beispiel 4). Für Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 3 wurde jeweils die gleiche Unterschicht H verwendet.

Tabelle 4

Ergebnisse der Oxidationsversuche: Vergleich Anatas - SiC/Anatas bei Zweischicht-Füllungen		
Beispiel	Vgl.bsp. 3	Beispiel 4
Katalysator	F / H (Anatas)	G / H (SiC/Anatas)
Edukt	N	N
MV (max) [g/Nm <sup>3</sup> ]	62	102
SBT [°C] <sup>2)</sup>	360	368
HST [°C]	474	462
PSA-Reinausbeute [Gew.-%]	98	99

## Patentansprüche

1. Trägerkatalysator für Gasphasenreaktionen mit einem inerten Trägerkörper und einer Oberflächenbeschichtung enthaltend
  - a) mindestens 5 Gew.% Siliciumcarbid,
  - b) 5 bis 90 Gew.%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Titandioxid- oder Zirkonoxid-Komponenten oder deren Gemische,
  - c) 1 bis 50 Gew.%, gerechnet als  $V_2O_5$ , einer oder mehrerer Vanadiumkomponenten,
  - d) 0 bis 10 Gew.%, gerechnet als Oxid, einer oder mehrerer Verbindungen von Elementen der 1. und 5. Hauptgruppe des Periodensystems.
2. Trägerkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 10 bis 75 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten, SiC mit einer Korngröße bis 100  $\mu m$  enthalten sind.
3. Trägerkatalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß 10 bis 75 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten,  $TiO_2$  enthalten sind.
4. Trägerkatalysator nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten,  $V_2O_5$  enthalten sind.
5. Trägerkatalysator nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 bis 1,0 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivkomponenten, einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe  $K_2O$ ,  $Cs_2O$ ,  $Cs_2CO_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $Sb_2O_3$  enthalten sind.
6. Trägerkatalysator nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägerkatalysators, aktive Masse mit den Aktivkomponenten a) bis d) enthalten sind.
7. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerkörper mit einer wäßrigen Aufschlämmung einer Mischung der Aktivkomponenten oder mit wäßrigen Aufschlämmungen der einzelnen Aktivkomponenten beschichtet und getrocknet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Aufschlämmung, welche die Aktivkomponenten und einen organischen Binder enthält, gleichmäßig auf die Trägerkörper aufgebracht wird.
9. Verwendung des Trägerkatalysators nach Anspruch 1 bis 6 zur Oxidation von Aromaten oder Alkylaromaten sowie deren Gemische zu den entsprechenden Säureanhydriden.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerkatalysatoren bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von o-xylol, Naphthalin oder deren Gemische oder bei der Herstellung von Pyromellithsäuredianhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von 1,2,4,5-tetraalkylierte Benzole verwendet werden.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 10 8216

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB-A-2 067 088 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 22.Juli 1981 * Ansprüche 1-7 * * Beispiel 9 *	1,3-10	B01J23/22 B01J27/198 C07C51/31 C07C63/16
X	FR-A-2 442 843 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 27.Juni 1980 * Ansprüche 1-5 * * Seite 5, Zeile 11 - Zeile 21 *	1	
A	EP-A-0 017 865 (BASF AG) 29.Oktober 1980		
A	FR-A-2 303 594 (BASF AG) 8.Oktober 1976		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01J C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18.Juli 1996	Prüfer Thion, M
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 01.92 (P04C03)